

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 757 421

(21) N° d'enregistrement national : 96 15972

(51) Int Cl⁶ : B 01 D 15/00, B 01 D 37/00, F 25 J 3/08

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 24.12.96.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : 26.06.98 Bulletin 98/26.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(71) Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME
POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES
PROCÉDES GEORGES CLAUDE — FR.

(72) Inventeur(s) : GARY DANIEL, LARDEAU RENE,
FRAYSSE PHILIPPE et CASTELLANET FREDERIC.

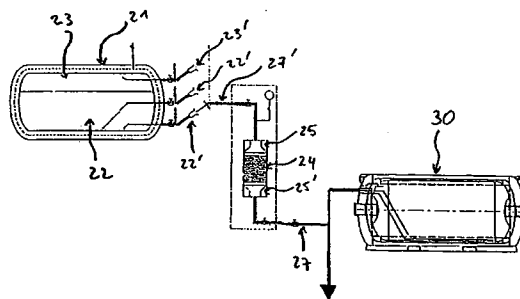
(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire :

(54) PROCÉDE D'ÉPURATION D'UN FLUIDE CRYOGÉNIQUE PAR FILTRATION ET/OU ADSORPTION.

(57) Procédé de purification d'un fluide cryogénique à l'état liquide, diphasique, gazeux ou supercritique, ayant un point d'ébullition P_e , en l'une au moins de ses impuretés ayant un point d'ébullition P_e' , avec $P_e' > P_e$, comprenant au moins une étape choisie dans le groupe formé par ;
- une étape de filtration d'au moins une impureté à l'état solide,
- et une étape d'adsorption d'au moins une impureté à l'état liquide ou gazeux; et dans lequel on récupère au moins une partie du fluide cryogénique au moins partiellement épuré.

Dispositif de mise en oeuvre du procédé.



FR 2 757 421 - A1



A

5

10 La présente invention se rapporte au domaine de
l'épuration des fluides cryogéniques et, plus
particulièrement, à un procédé et à un dispositif
d'épuration d'un fluide cryogénique à l'état liquide,
gazeux, supercritique ou diphasique en l'une au moins des
15 impuretés à l'état solide et/ou liquide et/ou gazeux
qu'il contient.

Actuellement, les fluides cryogéniques trouvent une
utilisation dans de nombreux et divers domaines de
l'industrie. Ainsi, l'azote, l'hélium, le néon, l'argon,
20 le deutérium, le krypton et le xénon sont couramment mis
en oeuvre dans le domaine de l'électronique.

Ce domaine tout particulièrement requiert ces
composés aussi purs que possible, c'est-à-dire
débarassés de leurs impuretés majeures, afin d'éviter
25 une dégradation subséquente des composants électroniques
par réaction avec lesdites impuretés. A titre d'exemple,
on peut citer l'utilisation de l'hélium ultra pur, en
tant que gaz inerte utilisable dans le maintien à
température constante des pastilles supports de circuits
30 intégrés formant des mémoires ou des processeurs, ou dans
le refroidissement des "wafers".

On assiste également à une demande croissante dans
le domaine électronique en ce qui concerne la fourniture
d'hydrogène ultra pur.

35 De nombreux procédés d'épuration de fluides
cryogéniques, tels les fluides inertes, sont connus de

l'art antérieur, mais ceux-ci présentent généralement plusieurs inconvénients ou désavantages, à savoir:

- 5 - ils ne sont pas adaptés à une épuration des fluides cryogéniques quel que soit leur état, à savoir liquide, gazeux, supercritique et/ou diphasique, et nécessitent donc des étapes de chauffage et/ou refroidissement, selon le cas, pour porter le fluide cryogénique à épurer à une température donnée, à laquelle devra être effectuée l'élimination des impuretés;
- 10 - ils nécessitent l'utilisation d'adsorbants coûteux par exemple de type getter;
 - les adsorbants utilisés ne sont efficaces qu'à "chaud", c'est-à-dire à des températures supérieures à 0°C, voire à 100°C;
- 15 - ils sont limités du point de vue de la quantité de fluide cryogénique pouvant être traité pendant une période de temps donné;
 - ils sont limités à un type de fluide cryogénique, par exemple à l'argon ou à l'hélium, c'est-à-dire qu'un
- 20 même procédé et/ou même dispositif ne peuvent pas être utilisés pour épurer des fluides cryogéniques de natures différentes;
 - ils présentent des limites quant aux impuretés pouvant être éliminées de par l'utilisation d'adsorbants
- 25 ou de catalyseurs ne réagissant que de manière sélective, c'est-à-dire avec certaines impuretés et pas d'autres, d'où il résulte un fluide cryogénique qui n'est que partiellement épuré; par exemple, les adsorbants ou les catalyseurs classiques ne permettent pas d'éliminer les
- 30 impuretés azote contenues dans l'hélium.
 - ils comprennent généralement une ou plusieurs étapes de catalyse oxydative afin de transformer notamment les impuretés hydrogène et/ou monoxyde de carbone en eau et/ou dioxyde de carbone.

Ainsi, le document US-A-3,996,082 décrit un procédé de purification de l'argon gazeux en son impureté oxygène au moyen d'une zéolite synthétique du type A.

5 Le document US-A-2,874,030 décrit, quant à lui, un procédé d'épuration de l'argon gazeux en son impureté oxygène, dans lequel l'oxygène est transformé en eau par réaction catalytique avec un excès d'hydrogène; l'eau formé étant ensuite éliminée par déshydratation.

10 Le document EP-A-0350656 décrit, par ailleurs, un procédé de purification d'un gaz inerte en ses impuretés oxygène, monoxyde de carbone et hydrogène, dans lequel le monoxyde de carbone et l'hydrogène sont éliminés par oxydation catalytique à une température comprise entre 150°C et 250°C en présence d'un premier catalyseur à
15 base de cuivre réduit puis d'un deuxième catalyseur à base de cuivre oxydé, en donnant du dioxyde de carbone et de l'eau, lesquels sont ensuite éliminés par adsorption à température ambiante sur un adsorbant du type tamis moléculaire.

20 En outre, le document FR 9604955 décrit un procédé pour fournir à une conduite d'utilisation de l'hélium ultra pur, dans lequel on soutire de l'hélium sous forme liquide ou supercritique d'un réservoir de stockage, on filtre l'hélium au moyen d'un tissu d'acier afin de
25 retenir les impuretés solides, on vaporise l'hélium filtré et on renvoie l'hélium gazeux résultant à la conduite d'utilisation. Il est précisé dans ce document que les impuretés hydrogène et/ou néon dissoutes dans l'hélium liquide ou supercritique ne sont pas retenues.

30 Le document FR 9507943 décrit, quant à lui, un procédé d'épuration des gaz inertes, tels l'azote et les gaz rares, en leurs impuretés oxygène et monoxyde de carbone par adsorption à une température inférieure à 30°C sur un adsorbant spécifique de type oxyde métallique

poreux; l'impureté hydrogène est subsidiairement éliminée par distillation.

Par ailleurs, le document FR 9611271 a trait à l'épuration d'un fluide cryogénique, tels l'azote
5 liquide, l'argon liquide ou l'hélium liquide en ses impuretés hydrogène, monoxyde de carbone et/ou oxygène par adsorption sur un support de type alumine, silice, zéolite ou oxyde de titane supportant un métal, tels le platine, le palladium, le rhodium ou l'iridium.

10 En outre, le document US-A-4,659,351 décrit un procédé en deux étapes d'obtention d'hélium liquide, dans lequel un flux gazeux constitué essentiellement d'hélium et d'azote avec quelques impuretés mineures et soumis à une étape de refroidissement afin de condenser lesdites
15 impuretés mineures et l'azote, lesquels sont ensuite éliminés; le flux gazeux enrichi en hélium est ensuite soumis à un procédé de type PSA (Pressure Swing Adsorption) ou procédé d'adsorption par variation de pression, d'où il résulte un flux d'hélium gazeux
20 relativement pur lequel hélium est ensuite condensé en hélium liquide. On comprendra aisément que ce procédé présente de nombreux désavantages et inconvénients, tant au niveau des coûts énergétiques que de la pureté de l'hélium obtenu. En effet, la nécessité de mettre en
25 oeuvre des étapes de vaporisation/liquéfaction de l'hélium est très pénalisant du point de vue énergétique et financier, et bien que l'hélium obtenu soit relativement pur, il contient des quantités d'impuretés bien trop élevées pour pouvoir être utilisé à des fins
30 électroniques notamment.

Le but de la présente invention est donc de fournir un procédé et un dispositif de purification de fluides cryogéniques quel que soit leur état, à savoir liquide, diphasique, gazeux ou supercritique, qui soit moins
35 pénalisant du point de vue économique et énergétique que

les procédés et dispositifs actuellement existant, qui puisse être adaptable à l'épuration de différents fluides cryogéniques, qui permette d'obtenir des fluides cryogéniques purs, c'est-à-dire exempts au moins de leurs principales impuretés solides et/ou liquides et/ou gazeuses.

L'invention concerne alors un procédé de purification d'un fluide cryogénique à l'état liquide, diphasique, gazeux ou supercritique, ayant un point d'ébullition P_e , en l'une au moins de ses impuretés ayant un point d'ébullition $P_{e'}$, avec $P_{e'} > P_e$, comprenant au moins une étape de purification choisie dans le groupe formé par:

- une étape de filtration mécanique d'au moins une impureté à l'état solide,

- et une étape d'adsorption d'au moins une impureté à l'état liquide ou à l'état gazeux,

et dans lequel on récupère au moins une partie du fluide cryogénique au moins partiellement purifié.

En d'autres termes, les impuretés à l'état solide (cristaux) contenues dans le fluide cryogénique à épurer sont retenues par filtration mécanique, alors que les impuretés à l'état liquide ou à l'état gazeux sont adsorbées au moyen d'au moins un matériau adsorbant.

Selon le cas, le procédé de l'invention pourra comprendre, par ailleurs, l'une ou plusieurs des caractéristiques suivantes:

- le fluide cryogénique est tel que son point d'ébullition P_e est inférieur à -100°C , de préférence inférieur à -150°C , de préférence inférieur à -240°C (à une pression de 10^5 Pa);

- le fluide cryogénique à épurer est choisi dans le groupe formé par l'hélium, l'hydrogène, le deutérium (D_2), le krypton, le xénon, le néon et l'argon (on entend par hélium: l'hélium et ses isotopes He^3 et He^4);

- le fluide cryogénique à épurer est l'hélium et les impuretés éliminées font partie du groupe formé par hydrogène, le néon, l'azote, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'oxygène, l'argon, le xénon, le krypton, les hydrocarbures et l'eau;

- le fluide cryogénique à épurer est l'hydrogène et les impuretés font partie du groupe formé par le néon, l'azote, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'oxygène, l'argon, le xénon, le krypton, les hydrocarbures et l'eau;

- le fluide cryogénique à épurer est le néon et les impuretés font partie du groupe formé par l'azote, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'oxygène, l'argon, le xénon, le krypton, les hydrocarbures et l'eau;

- la filtration mécanique est réalisée au moyen d'un filtre en métal ou céramique, ou au moyen du matériau adsorbant utilisé pour éliminer les impuretés à l'état liquide ou à l'état gazeux. En effet, ledit matériau adsorbant peut également faire office de filtre afin de retenir les particules et les impuretés solides (cristaux) contenues dans le fluide cryogénique à épurer; dans ce cas, les étapes de filtration et d'adsorption seront dites "simultanées".

- l'adsorption des impuretés est réalisée au moyen d'un adsorbant choisi dans le groupe formé par le charbon actif, les zéolites, le gel de silice ou tout autre adsorbant poreux permettant d'arrêter efficacement un ou plusieurs type d'impuretés solubles ou gazeuses dans le fluide cryogénique à épurer, par exemple, un tissu carboné.

- au moins une étape de filtration mécanique est effectuée en amont et/ou en aval d'au moins une étape d'adsorption, et, de préférence, en amont et en aval de l'étape d'adsorption. Il est également possible

d'alterner plusieurs étapes d'adsorption et plusieurs étapes de filtration en utilisant des matériaux adsorbants et des moyens de filtration identiques, analogues ou différents dans les différentes étapes.

5 - l'adsorbant mis en oeuvre dans l'étape d'adsorption des impuretés contenues dans le fluide cryogénique subit au moins une étape de régénération. Cette régénération du matériau adsorbant peut être réalisée, par exemple, en suivant le mode opératoire
10 suivant:

 - étuve de quelques heures à une température de 100°C à 150°C du matériau adsorbant, tel le charbon actif (uniquement lors de la première mise en oeuvre du matériau adsorbant);

15 - balayage ou purge de l'épurateur à l'aide d'un gaz inerte, tel l'azote, à température ambiante et à pression atmosphérique;

 - et balayage subséquent à l'aide du gaz à épurer à température ambiante et à pression atmosphérique.

20 Après ce double balayage, le système de purification est apte à effectuer une nouvelle phase de purification.

 L'invention concerne aussi un dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, caractérisé en ce qu'il comporte une zone de purification du fluide
25 cryogénique à épurer, laquelle zone de purification comprend au moins un filtre mécanique et/ou au moins un lit d'adsorbant, des moyens d'alimentation en fluides cryogéniques à épurer de ladite zone de purification et des moyens de récupération du fluide cryogénique purifié.

30 Selon le cas, le dispositif de l'invention peut comporter en outre:

 - des moyens de stockage du fluide cryogénique purifié;

 - des moyens d'acheminement en ligne du fluide
35 cryogénique purifié vers un site d'utilisation;

- des moyens de régénération du matériau adsorbant, permettant une régénération dudit matériau adsorbant, par exemple en suivant le mode opératoire susmentionné.

Le procédé de l'invention peut donc avantageusement
5 être mis en oeuvre pour épurer, c'est-à-dire purifier, un fluide cryogénique, qu'il soit à l'état:

- liquide ou sous refroidi, c'est-à-dire à une température inférieure à son point d'ébullition,

- gazeux, c'est-à-dire à une température supérieure
10 de quelques degrés par rapport à sa température de liquéfaction ou point d'ébullition, par exemple étant à une température d'environ 5°C à 20°C supérieure audit point d'ébullition,

- diphasique, c'est-à-dire sous forme de mélange
15 liquide/gaz, donc à une température sensiblement égale au point de bulle ou température d'ébullition, ou fluctuant autour dudit point de bulle,

- ou supercritique, par exemple dans le cas de l'hélium, à une température d'environ -268°C pour une
20 pression de $2,275 \cdot 10^5$ Pa.

L'avantage de l'invention réside dans le fait qu'elle permet une ultra purification des fluides cryogéniques ayant une température d'ébullition, à la pression atmosphérique, inférieure à -100°C, de
25 préférence inférieure à -150°C, avantageusement inférieure à -240°C, tel l'hélium, le krypton, le xénon, l'argon, l'hydrogène, le deutérium (D2), ou le néon, en au moins une de leurs impuretés ayant un point d'ébullition supérieur à celui dudit fluide cryogénique,
30 qu'elles soient à l'état solide et/ou liquide et/ou gazeux, au moyen d'étapes de filtration mécanique et/ou d'adsorption desdites impuretés.

Le procédé de l'invention sera avantageusement mis en oeuvre dans une gamme de température comprise entre
35 -273°C et -240°C environ, et pour une gamme de pression

comprise entre 10^5 Pa et $30 \cdot 10^5$ Pa, de préférence entre 10^5 Pa et $10 \cdot 10^5$ Pa.

A titre indicatif, les points ou températures d'ébullition, à pression atmosphérique, de différents
5 composés sont donnés dans le tableau I ci-après:

TABLEAU I

| Composés | Pe (°C) |
|-----------------|---------|
| Argon | -185,80 |
| Azote | -195,60 |
| Xénon | -108,10 |
| Krypton | -153,35 |
| Néon | -246,05 |
| Oxygène | -182,97 |
| Hélium | -268,90 |
| Hydrogène | -252,77 |
| Méthane | -161,52 |
| Propane | - 42,04 |
| Ethane | - 88,68 |
| CO ₂ | - 78,50 |
| NO | -151,75 |
| CF ₄ | -127,94 |
| D ₂ | -249,58 |

10

La présente invention va maintenant être exposée plus en détail à l'aide d'exemples donnés à titre illustratif, mais nullement limitatif de l'invention, en référence aux figures annexées.

15

La figure 1 représente un dispositif expérimental classique pouvant être utilisé pour réaliser les essais ci-après détaillés.

La figure 2 représente un dispositif industriel de mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

Sur la figure 1, est représenté un réservoir 1 isolé au vide afin d'éviter ou de minimiser toute entrée de chaleur, contenant de l'hélium liquide 2 et un ciel d'hélium gazeux 3. Dans ce dispositif expérimental, la zone de purification de l'hélium pollué par des impuretés est constituée d'une cartouche 4 contenant un matériau adsorbant, ici du charbon actif, destiné à adsorber les impuretés de type liquide ou gaz et de deux filtres mécaniques 5 et 5', aménagés respectivement en amont et en aval de ladite cartouche d'épuration 4, lesquels filtres 5 et 5' sont destinés à arrêter les impuretés de type solide (cristaux).

Un filtre mécanique est habituellement réalisé par compression d'une poudre métallique, telle une poudre d'un métal ou d'un alliage de métaux, de préférence inoxydable, et mise en forme d'un disque de la structure compactée obtenue. Il est possible de faire varier la géométrie du disque ou filtre obtenu en jouant notamment sur son diamètre, son épaisseur et sa porosité. A titre d'exemple, on peut citer les filtres ou frittés métalliques commercialisés par la société PORAL® ou par la société METAFRAN®. Certains joints d'étanchéité peuvent également être équipés d'un tel filtre mécanique métallique, par exemple, le joint VCR® (raccords à étanchéité de surface par joint métallique) fabriqués par la société CAJON™.

L'hélium liquide 2 pollué entre dans la zone de purification dans le sens indiqué par la flèche 6, c'est-à-dire de bas en haut. Les impuretés solides sont tout d'abord arrêtées par le filtre 5, ensuite les impuretés liquides sont adsorbées dans la cartouche d'épuration 4 par le matériau adsorbant, par exemple du charbon actif,

et pour finir les particules solides qui peuvent être générées par attrition du matériau adsorbant sont arrêtées par le filtre 5'.

L'hélium liquide ultra pur ainsi obtenu est
5 acheminé, via la conduite 7, vers les analyseurs 9 et 9' ou, le cas échéant, vers une mise à l'air 8.

Selon cet agencement, l'épuration est effectuée sur de l'hélium à l'état liquide. Toutefois, pour tester l'efficacité du procédé de l'invention sur de l'hélium
10 gazeux, on procède de la même manière, mais en plaçant, cette fois, la zone de purification dans le ciel gazeux 3 de manière à ce que l'orifice 10 d'entrée de l'hélium dans le filtre 5 se situe au-dessus du niveau de l'hélium liquide, donc dans le ciel gazeux, où est ainsi prélevé
15 l'hélium gazeux à épurer.

Dans tous les cas, l'acheminement de l'hélium gazeux ou liquide à travers successivement le filtre 5, la cartouche d'épuration 4, le filtre 5' et la canalisation 7 est effectué, de manière classique, en augmentant la
20 pression qui s'exerce dans le récipient 1.

Ce système expérimental est relié via les canalisations 7 et 7' à un réservoir 12 contenant de l'hélium ultra pur permettant de purger, c'est-à-dire d'assainir, la zone de purification comprenant les
25 filtres 5 et 5' et la cartouche d'épuration 4, en particulier préalablement ou à la suite d'une étape de purification.

Par ailleurs, un autre réservoir 11 contient, quant à lui, de l'hélium pollué par des quantités connues
30 d'impuretés destinées à polluer de manière artificielle l'hélium liquide ou gazeux contenu dans le récipient 1 avec des quantités connues de polluants et, par là même, de tester l'efficacité du procédé d'épuration de l'invention.

Sur la figure 2 est représenté un dispositif industriel d'épuration d'hélium liquide. De l'hélium liquide 22 surmonté d'un ciel d'hélium gazeux 23 est contenu dans un réservoir isolé 21, par exemple un
5 réservoir de stockage ou la citerne d'un camion.

De l'hélium gazeux 23 ou liquide 22 est soutiré du réservoir isolé 21 par l'intermédiaire de moyens de soutirage 23' ou 22', respectivement, et acheminé, via une conduite 27', jusqu'à une zone de purification
10 comportant un premier filtre 25, situé en amont d'une cartouche d'épuration 24 contenant un matériau adsorbant, tel du charbon actif ou tout autre matériau adsorbant poreux adéquat permettant d'adsorber une ou plusieurs impuretés à l'état liquide ou à l'état gazeux, laquelle
15 cartouche d'épuration 24 se trouve en amont d'un deuxième filtre 25'.

L'hélium pollué issu du réservoir 21 est donc purifié dans la zone d'épuration et l'hélium ultra pur obtenu est acheminé, via la conduite 27, jusqu'à un
20 réservoir isolé 30 d'hélium ultra pur ou le cas échéant, vers un site d'utilisation (non représenté).

On comprend aisément que la manipulation des fluides cryogéniques est une opération délicate et que, pour assurer une épuration optimale, il faut veiller à ce que
25 l'ensemble du dispositif mettant en oeuvre la présente invention soit correctement isolé, de manière à éviter, ou mieux à éliminer, toute entrée de chaleur néfaste; une isolation sous vide est préférée.

Par ailleurs, comme nous le verrons dans les
30 exemples illustratifs ci-après, on pourra également, selon le cas, se passer de l'un ou l'autre, voire des deux filtres 25 et 25' et obtenir, néanmoins, un fluide cryogénique ultra pur répondant aux spécifications attendues, notamment aux spécifications du domaine
35 électronique. Dans ce cas, c'est le matériau adsorbant

poreux qui assure à la fois la filtration mécanique des particules solides et l'adsorption des impuretés à l'état liquide ou gazeux.

Afin de permettre la régénération du matériau
5 adsorbant se trouvant dans la cartouche d'épuration et des filtres permettant de retenir les impuretés solides, il est nécessaire ou souhaitable de soumettre la zone de purification à un procédé de régénération, par exemple un
10 procédé classique mettant en oeuvre un retour de la zone de purification à la température ambiante au moyen d'un balayage de ladite zone de purification à l'aide d'un gaz inerte, tel l'azote, de sorte de sublimer et/ou désorber les polluants adsorbés et/ou retenus, suivi d'un
15 "assainissement", c'est-à-dire d'un balayage, à l'aide d'abord d'hélium gazeux ultra pur, puis d'hélium liquide ultra pur, préalablement à toute nouvelle phase d'épuration.

Exemples:

20 Dans les exemples réalisés ci-après les quantités d'impuretés présentent dans le fluide cryogénique à purifier sont suivies à l'aide d'analyseurs couramment commercialisés. Ainsi, les quantités d'impuretés monoxyde
25 de carbone et hydrogène sont mesurées au moyen d'un chromatographe RGA3 commercialisé par la société TRACE ANALYTICAL, dont le seuil de détection est de l'ordre de 1 ppb pour le monoxyde de carbone et de 5 ppb pour l'hydrogène (ppb = partie par milliard en volume), et la
30 quantité d'impureté oxygène est mesurée au moyen d'un analyseur de type OSK commercialisé par la société OSAKA SANSO KOGYO, lequel à un seuil de détection de 1 ppb pour l'oxygène.

Pour un suivi analytique plus exhaustif, les autres
35 impuretés (azote, néon, dioxyde de carbone...) peuvent

aisément être détectées au moyen d'analyseurs adéquats, tel un analyseur de type APIMS (Atmospheric Pressure Ion Mass Spectrometry) dont le seuil de détection pour ces impuretés est inférieur à 1 ppb.

- 5 Un dispositif classique pouvant servir à réaliser les différents essais est représenté sur la figure 1.

Exemple 1

- 10 Dans cet exemple, l'épuration de l'hélium liquide en ses impuretés O_2 , CO et H_2 a été réalisée uniquement par filtration mécanique au moyen d'un fritté, composé d'un joint VCR équipé d'un filtre métallique poreux (épaisseur 2,5 mm, porosité 2 μm) commercialisé par la société
15 SWAGELOCK.

A la température de l'hélium liquide, les impuretés autres que l'hydrogène sont sous forme solide, alors qu'une fraction de l'hydrogène est encore sous forme liquide.

- 20 Avant épuration, l'hélium liquide contient environ 1 ppm (partie par million en volume) de monoxyde de carbone, environ 5 ppm d'oxygène et environ 2 ppm d'hydrogène, et d'autres impuretés solides sous forme de traces, à savoir du dioxyde de carbone, de l'eau, de
25 l'azote et du néon.

- Après épuration, l'hélium épuré contient moins de 1 ppb de monoxyde de carbone et moins de 1 ppb d'oxygène; par contre, un résiduaire de 100 ppb à quelques centaines de ppb d'hydrogène est détecté en aval du filtre (en
30 fonction des conditions opératoires de pression et de température).

L'épuration de l'hélium liquide sur filtre mécanique trouve donc ses limites en ce qui concerne l'impureté hydrogène. Néanmoins, une telle filtration est suffisante

lorsque l'hélium à épurer ne contient pas d'impuretés de type hydrogène, étant donné que toutes les autres impuretés sont arrêtées.

5 Exemple 2

Cet exemple est en tout point analogue à l'exemple précédent à l'exception du fait que la filtration mécanique (filtre ou fritté métallique) est associée à
10 une adsorption, notamment de l'hydrogène sur un adsorbant adéquat, ici du charbon actif.

Dans ce cas, la mise en oeuvre d'une filtration mécanique couplée à une adsorption permet d'obtenir de l'hélium liquide ultra pur, ne contenant plus cette fois,
15 contrairement à l'exemple précédent, d'impuretés de type hydrogène. En effet, cette impureté hydrogène est adsorbée par le charbon actif.

L'hélium ultra pur ainsi obtenu répond tout à fait aux spécifications et aux exigences d'une application à
20 des fins électroniques, c'est-à-dire que l'hélium liquide épuré contient moins de 1 ppb en ses diverses impuretés.

Il est à noter que l'adsorption des impuretés solubles dans l'hélium liquide, par exemple d'hydrogène, peut être effectuée en amont et/ou en aval de la
25 filtration mécanique. Préférentiellement, des filtres mécaniques sont placés de part et d'autre du matériau adsorbant.

Exemple 3

30

Cet exemple est analogue aux exemples précédents à l'exception du fait que l'élimination des impuretés contenues dans l'hélium liquide n'est effectuée qu'au moyen d'un lit de particules d'un matériau adsorbant, là

encore un lit de charbon actif; en d'autres termes, on a supprimé le(s) filtre(s) mécanique(s) métallique(s).

De façon surprenante, on obtient, comme dans l'exemple 2, de l'hélium liquide ultra pur et ce, malgré la suppression de(s) filtre(s) mécanique(s) mécanique. Le charbon actif microporeux permet donc non seulement d'adsorber les impuretés liquides ou gazeuses, mais aussi de filtrer, c'est-à-dire de retenir mécaniquement, les impuretés solides ou cristallisées (adsorption et filtration dites "simultanées").

Exemple 4

Cet exemple est analogue à l'exemple 2, à l'exception du fait que l'hélium à épurer contient non seulement les impuretés monoxyde de carbone, hydrogène et oxygène, mais aussi d'autres impuretés, à savoir: de l'eau, du dioxyde de carbone (1 ppm), de l'azote (1 ppm) et du néon (1 ppm).

L'hélium liquide après épuration contient, là encore, moins de 1 ppb en ses différents polluants et les impuretés H₂O, CO₂, N₂ et Ne sont éliminées en totalité.

Exemple 5

Cet exemple est analogue à l'exemple 2, à l'exception du fait que l'adsorbant (charbon actif) est remplacé par un tissu carboné, par exemple de type Actitex CS 1501 commercialisé par la société ACTITEX®.

Les résultats obtenus sont identiques à ceux de l'exemple 2.

Là encore, on obtient une ultra purification de l'hélium liquide lorsqu'on combine filtration mécanique et adsorption par le tissu carboné.

Exemple 6

5

Cet exemple est analogue à l'exemple 2, à l'exception du fait que le fluide cryogénique à épurer est du néon ($T_e = -246^\circ\text{C}$) à l'état liquide, lequel est pollué par les impuretés suivantes ayant des points d'ébullition supérieurs à celui du néon: azote (4 ppm), oxygène (1 ppm), dioxyde de carbone (2 ppm) et éthane (1 ppm).

Après épuration, le néon ultra pur obtenu, contient des quantités non détectables en ces différents impuretés (en rapport avec les analyseurs utilisés).

Le procédé de l'invention est donc applicable à l'épuration du néon.

Exemple 7

20

Cet exemple est identique à l'exemple 2, à l'exception du fait que le fluide cryogénique à épurer est du krypton ($T_e = -153^\circ\text{C}$) à l'état liquide, lequel est pollué par les impuretés suivantes ayant des points d'ébullition supérieurs à celui du krypton: eau (3 ppm), éthane (2 ppm) et dioxyde de carbone (2 ppm).

Après épuration, le krypton ultra pur obtenu, contient des quantités non détectables en ces différents impuretés.

Le procédé de l'invention est donc applicable à l'épuration du krypton.

Exemple 8

5 Cet exemple est identique à l'exemple 2, à l'exception du fait que le fluide cryogénique à épurer est du xénon ($T_e = -108^\circ\text{C}$) à l'état liquide, lequel est pollué par les impuretés suivantes ayant des points d'ébullition supérieurs à celui du xénon: eau (3 ppm), CO_2 (2 ppm), éthane (1 ppm).

10 Après épuration, le xénon ultra pur obtenu, contient des quantités non détectables en ces différents impuretés.

Le procédé de l'invention est donc applicable à l'épuration du xénon.

15

REVENDICATIONS

1. Procédé de purification d'un fluide cryogénique à l'état liquide, diphasique, gazeux ou supercritique, ayant un point d'ébullition P_e , en l'une au moins de ses impuretés ayant un point d'ébullition P_e' , avec $P_e' > P_e$, comprenant au moins:
- une étape de filtration d'au moins une impureté à l'état solide,
 - 10 - et une étape d'adsorption d'au moins une impureté à l'état liquide ou gazeux;
- et dans lequel on récupère au moins une partie du fluide cryogénique au moins partiellement épuré.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en 15 ce que le fluide cryogénique à un point d'ébullition P_e inférieur à -100°C , de préférence inférieur à -150°C , de préférence inférieur à -240°C .
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le fluide cryogénique à épurer est 20 choisi dans le groupe formé par l'hélium, l'hydrogène, le deutérium, l'argon, le néon, le xénon ou le krypton.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le fluide cryogénique à épurer est l'hélium et les impuretés font partie du groupe formé par 25 l'hydrogène, le néon, l'azote, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'oxygène, l'argon, le krypton, le xénon, les hydrocarbures et l'eau.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le fluide cryogénique à épurer est 30 de l'hydrogène et les impuretés font partie du groupe formé par le néon, l'azote, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'oxygène, l'argon, le krypton, le xénon, les hydrocarbures et l'eau.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3,

caractérisé en ce que le fluide cryogénique à épurer est le néon et en ce que les impuretés font partie du groupe formé par l'azote, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, l'oxygène, l'argon, le krypton, le xénon, les hydrocarbures et l'eau.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la filtration mécanique du fluide cryogénique est réalisée au moyen d'un filtre en métal ou en céramique, ou au moyen d'un matériau adsorbant.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'adsorption d'au moins une des impuretés contenues dans le fluide cryogénique à épurer est effectuée sur un matériau adsorbant choisi dans le groupe formé par le charbon actif, un tissu carboné, les zéolites, le gel de silice et leurs mélanges.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que au moins une étape de filtration mécanique est effectuée en amont et/ou en aval d'au moins une étape d'adsorption.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la purification du fluide cryogénique est effectuée à une pression comprise entre 1.10^5 Pa et 30.10^5 Pa, de préférence entre 1.10^5 Pa et 10.10^5 Pa.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'adsorbant mis en oeuvre dans l'étape d'adsorption des impuretés contenues dans le fluide cryogénique subit une étape de régénération.

12. Dispositif pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il comporte une zone de purification (24, 25, 25') du fluide cryogénique (22, 23) à épurer, laquelle zone de purification comprend au moins un filtre mécanique (25, 25') et/ou au moins un lit d'adsorbant (24), des moyens d'alimentation (21, 22', 23', 27') en fluides

cryogéniques à épurer de ladite zone de purification et des moyens de récupération (27, 30) du fluide cryogénique purifié.

13. Dispositif selon la revendication 12,
5 caractérisé en ce qu'il comporte des moyens de stockage (30) du fluide cryogénique purifié.

14. Dispositif selon la revendication 12,
caractérisé en ce qu'il comporte des moyens
d'acheminement (27) en ligne du fluide cryogénique
10 purifié vers un site d'utilisation.

15. Dispositif selon la revendication 12,
caractérisé en ce qu'il comporte des moyens de
régénération du matériau adsorbant.

1/2

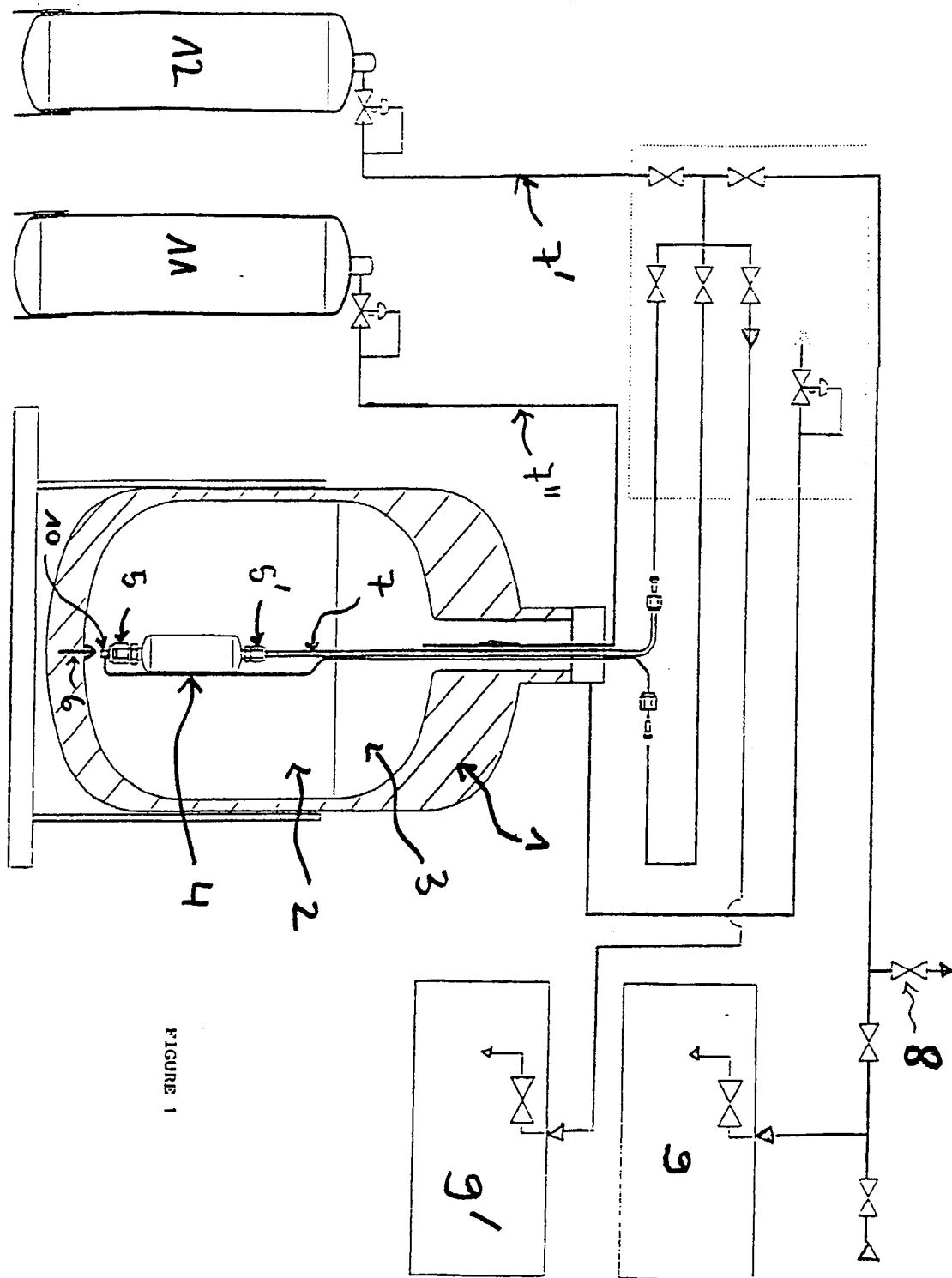


FIGURE 1

2/2

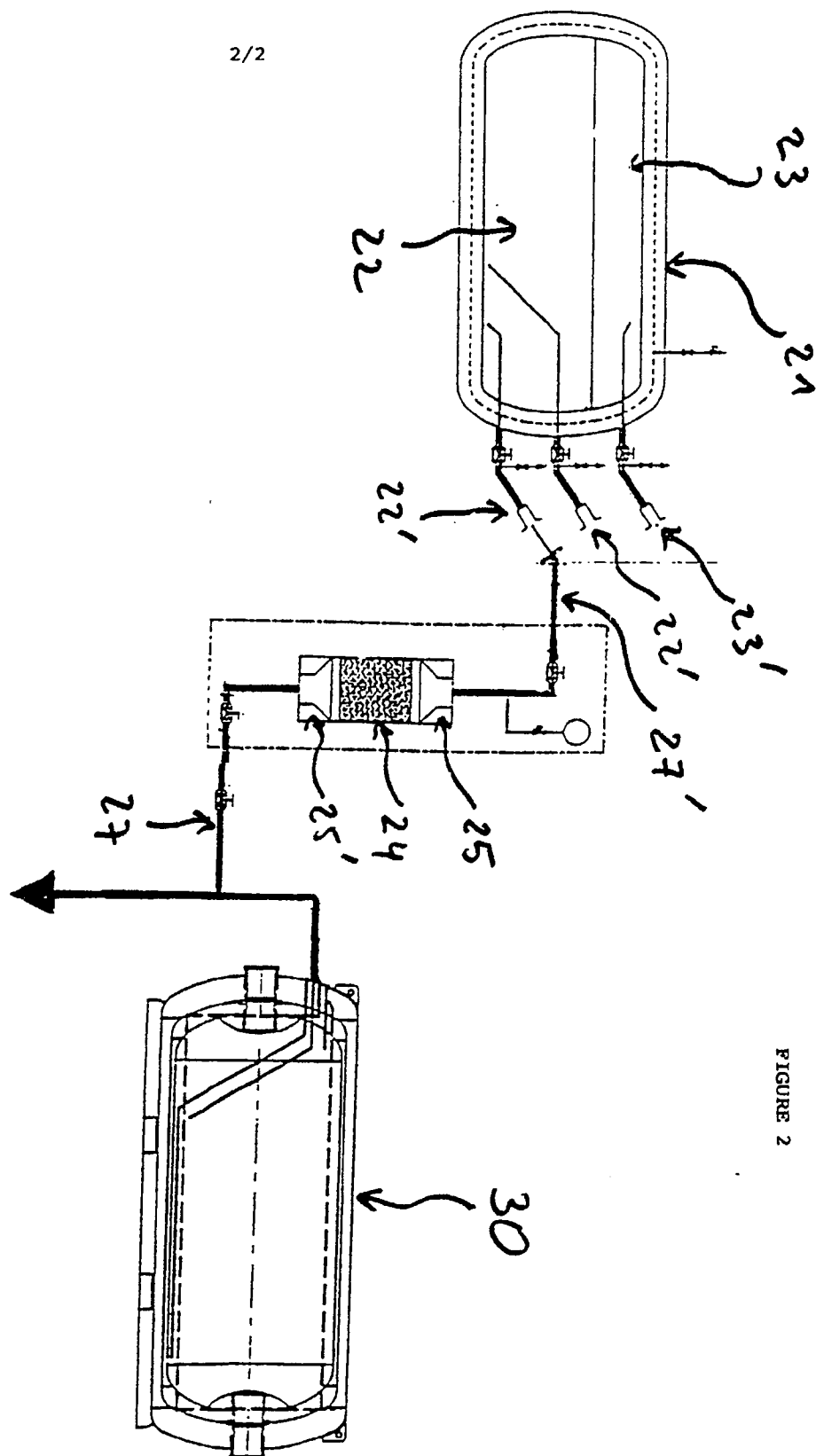


FIGURE 2

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 538724
FR 9615972

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | Revendications concernées de la demande examinée |
|--|---|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | |
| X | ABRIKOSOVA I I ET AL: "THE PURITY OF LIQUID HELIUM" CRYOGENICS, vol. 11, no. 2, avril 1971, pages 137-138, XP000615921 * page 138, colonne de gauche * | 1-4, 7-10, 12-14 |
| X | US 3 415 069 A (HAUSER JOHN A) 10 décembre 1968 * colonne 3, ligne 43 - ligne 75; figures * | 1-15 |
| X | EP 0 601 601 A (PRAXAIR TECHNOLOGY INC) 15 juin 1994 * colonne 6, lignes 1-5; colonne 7, ligne 32 - colonne 8, ligne 37; revendications * | 1-5, 7-10, 12-14 |
| X | US 3 616 602 A (HAYS GEORGE E ET AL) 2 novembre 1971 * colonne 1, ligne 54 - ligne 58; revendications * | 1-15 |
| X | EP 0 613 857 A (PRAXAIR TECHNOLOGY INC) 7 septembre 1994 * page 3, ligne 19 - ligne 21; figures * | 1-3, 7-15 |
| A | EP 0 662 595 A (AIR LIQUIDE) 12 juillet 1995 ----- | |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur |
| 29 septembre 1997 | | Zalm, W |
| <p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p> | | |

1

EPO FORM 1503 03.92 (P04C13)

